

Attorney Docket: 173/50483
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: MICHAEL PITTROFF ET AL.

Serial No.: 09/988,820 Group Art Unit: 1724

Filed: NOVEMBER 20, 2001 Examiner: Not Yet Assigned

CAM #: 37110.069

Title: ISOLATION OF SF6 FROM INSULATING GASES IN GAS-
INSULATED LINES

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

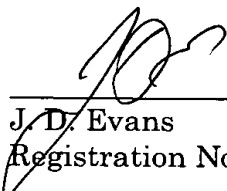
Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 199 23 155.9,
filed in Germany on 20 May 1999, is hereby requested and the right of priority
under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original
foreign application.

Respectfully submitted,

February 5, 2002



J. D. Evans
Registration No. 26,269

JDE:tvq

CROWELL & MORING, LLP
P.O. Box 14300
Washington, DC 20044-4300
Telephone No.: (202) 624-2500
Facsimile No.: (202) 628-8844

KC9909DE10

Zusammenfassung

Gasgemische aus SF_6 und N_2 , die als isolierendes Füllgas für Erdkabel verwendet worden sind, können mittels einer SF_6 abtrennenden Membrane aufgespalten werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Auftrennung von SF_6/N_2 -Gemischen aus gasisolierten Leitungen, wobei man das Gasgemisch mit einer zur Abtrennung von SF_6 geeignete Membrane kontaktiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine organische, asymmetrische Membrane vom glasartigen Typ verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Membrane verwendet, welche eine polymere Matrix mit zwei porösen Oberflächen und einer trennwirksamen Schicht aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Membran auf Basis von Polyester, Polycarbonat oder Polyestercarbonat verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Membran verwendet, welche eine Polymermatrix auf Basis von Polycarbonat aufweist, welches von einem Bisphenol abgeleitet ist, in welchem mindestens 25 % der Bisphenol-Einheiten in der Polymerkette mit Chlor oder Brom tetrahalogeniert sind.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von SF_6/N_2 -Gemisch mit einem SF_6 -Gehalt von 5 bis 50 Vol.-% ausgeht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Membrantrennstufen vorsieht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man drei Membrantrennstufen vorsieht, das Retentat der

ersten Membrantrennstufe der zweiten Membrantrennstufe zu-
führt, um aus der zweiten Membrantrennstufe als Retentat ein
Gemisch mit hohem SF_6 -Gehalt zu gewinnen und man das Permeat
der ersten Membranstufe in die 3. Membranstufe einleitet und
das Permeat der 2. Membrantrennstufe und das Retentat der
3. Stufe in den Feedstrom der 1. Membranstufe rückgeführt
wird und das Permeat der 3. Stufe in die Umwelt entlassen
werden kann.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man das Verfahren während des Gebrauchs der gasisolierten
Leitung zur Reinigung des Isoliergasgemisches aus SF_6 und N_2
anwendet oder nach beendetem Gebrauch der gasisolierten Lei-
tung zum Zwecke der Wiederverwertung.

10. System umfassend eine gasisolierte Leitung, eine Mem-
brantrenneinrichtung und eine oder mehrere Verbindungsleitun-
gen zwischen der gasisolierten Leitung und der Membrantrenn-
einrichtung.

11. System nach Anspruch 10 mit mobiler Membrantrennein-
richtung.

Solvay Fluor und Derivate GmbH
30173 Hannover

SF₆-Abtrennung aus Isoliergasen aus
gasisolierten Leitungen

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Auftrennung von Gemischen, die Schwefelhexafluorid (SF₆) und Stickstoff (N₂) enthalten und aus gasisolierten Leitungen ("GIL") stammen.

Gemische aus Schwefelhexafluorid und Stickstoff werden als isolierendes Füllgas für Erdkabel verwendet, siehe deutsches Gebrauchsmuster 297 20 507.2. Üblicherweise enthalten diese Gemische 5 bis 50 Vol.-% Schwefelhexafluorid, Rest auf 100 Vol.-% Stickstoff.

Im Rahmen der Wartung der Leitungen bzw. bei Störfällen, ist eine Trennung des Gasgemisches insbesondere mit dem Ziel der Wiederverwendung des SF₆ wünschenswert. Das so gewonnene SF₆ nimmt dann ein sehr kleines Volumen ein (Vorteil beim Transport, Auslegung von Leitungsquerschnitten etc.).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Auftrennung der o. a. Gasgemische anzugeben, welches die Isolierung des SF₆ aus den Gemischen zum Zweck der Wiedereinleitung in die gasisolierte Leitung oder zur Wiederverwendung im Rahmen eines geschlossenen Produktkreislaufs ermöglicht.

Eine weitere Aufgabe besteht in der Zurverfügungstellung einer geeigneten Vorrichtung.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, daß man SF_6/N_2 -Gemische aus gasisolierten Leitungen mittels Membranen trennt, welche Schwefelhexafluorid abzutrennen vermögen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise während der Wartung von gasisolierten Hochspannungsleitungen durchgeführt werden, bei Störfällen oder wenn es sich erwiesen hat, daß das Gas in der Leitung einer Regenerierung bedarf. Das abgetrennte Schwefelhexafluorid kann in die gasisolierte Leitung zurückgeführt werden. Je nach gewünschter Konzentration wird dann auch Stickstoff in die Leitung eingebracht. Eine andere Möglichkeit der Anwendung besteht darin, die in der gasisolierten Leitung befindlichen Gemische aus SF_6 und N_2 (sowie gegebenenfalls weiteren Verunreinigungen) im erfindungsgemäßen Verfahren entsprechend aufzuarbeiten, wenn die Benutzung der gasisolierten Leitung beendet wird und diese verschrottet werden soll. Das SF_6 kann aus den Gemischen isoliert und einem Wiederverwertung zugeführt werden.

Der Gehalt an SF_6 liegt im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%. Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch noch zur Auftrennung von Gasgemischen mit einem höheren SF_6 -Gehalt angewendet werden.

Bevorzugt sind organische, asymmetrische Membranen. Bekanntermaßen gibt es gummielastische Membranen ("Rubbery-Membranes") die auf der Basis der Löslichkeit des Permeats trennen. Andere Membranen trennen aufgrund der Diffusionfähigkeit des Permeats; dies sind nicht-gummielastische, eher kristalline Membranen ("Glassy Membranes"); diese letzteren Membranen sind bevorzugt.

Die Membran kann in bekannter Weise aufgebaut sein, beispielsweise als Bündel von Hohlfasermembranen. Die Membran kann aus bekannten Materialien hergestellt sein. Sehr gut geeignet sind beispielsweise Polyimide, Polycarbonate, Poly-

ester, Polyester carbonate, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyamide, Polyphenylenoxide und Polyolefine. Bevorzugt enthält das Polymermaterial Polyester, Polycarbonate und Polyester carbonate. Hervorragend geeignet sind Polycarbonate, die von einem Bisphenol abgeleitet werden, in welchem mindestens 25 % der Bisphenoleinheiten in der Polymerkette tetrahalogeniert sind, wobei das Halogen Chlor oder Brom ist. Besonders bevorzugte Membranen weisen eine polymere Matrix auf, die zwei poröse Oberflächen aufweist und eine Schicht, die die Trennung des Schwefelhexafluorids von den anderen Gasbestandteilen ermöglicht. Derartige Membranen werden im US-Patent 4,838,904 (EP-A-0 340 262) beschrieben. Sofern im Gasgemisch noch zusätzliche Verunreinigungen wie SO_2F_2 , SO_2 etc. enthalten sind, kann vorab eine Reinigung erfolgen, wie Waschen mit Wasser oder Lauge oder mit Adsorbern. Jede Membranstufe kann aus mehreren Membrankartuschen (parallel angeordnet) bestehen.

Der Druck auf der Eingangsseite der Membran bzw. der Membranen liegt üblicherweise höher als der Umgebungsdruck. Beispielsweise kann man das zu trennende Gasgemisch mit einem Druck von bis zu 13 bar aufgeben. Vorzugsweise liegt der Eingangsdruck bei 10 bis 12 bar. Sofern man mehrere Membranen vorsieht, kann vor jeder Membran ein Kompressor angeordnet sein. Die Temperatur liegt vorteilhaft bei 10 bis 40 °C.

Sofern man zwei Membrantrennstufen vorsieht, sieht man zweckmäßig folgende Führung der Gasströme vor: das zu trennende Gemisch - beispielsweise ein Gemisch von Schwefelhexafluorid und Stickstoff mit 20 Vol.-% SF_6 aus gasisolierten Hochspannungsleitungen - wird auf die erste Membran aufgegeben. Da die Membran Stickstoff bevorzugt passieren läßt, wird ein Permeat mit hohem Stickstoffanteil und niedrigem Schwefelhexafluoridanteil erhalten. Das Permeat wird in die Umwelt entlassen. Das Retentat der ersten Membran - mit einer bereits hohen SF_6 -Konzentration - wird in eine weitere Membran

eingeleitet. Das aus dieser zweiten Membran resultierende Permeat wird in den Feedstrom der ersten Membran eingeleitet. Das Retentat aus der zweiten Membran stellt Schwefelhexafluorid mit geringen Mengen Stickstoff dar. Es kann nach Verflüssigung mit einem Kompressor sofort in die gasisolierte Hochspannungsleitung rückgeführt oder zwischengespeichert und anderweitig wiederverwendet werden.

Die Anzahl und die Anordnung der Membrankartuschen richtet sich nach dem gewünschten Reinheitsgrad und danach, ob ein Gas mit hohem oder niedrigem SF_6 -Gehalt behandelt werden soll. Bei Anwendung dreier Membranstufen ist der Trenneffekt noch besser. Bevorzugt werden die drei Membranen folgendermaßen geschaltet: das SF_6/N_2 -Gasgemisch wird auf die 1. Membranstufe als Feedstrom aufgegeben. Das Retentat wird als Feedstrom auf eine 2. Membranstufe aufgegeben. Das Retentat dieser 2. Stufe ist hochangereichertes SF_6 und wiederverwertbar. Das Permeat der 1. Membranstufe wird als Feedstrom auf die 3. Membranstufe aufgegeben. Das Permeat dieser 3. Stufe ist N_2 , fast frei von SF_6 und wird in die Umgebung entlassen. Das Permeat der 2. Membranstufe und das Retentat der 3. Membranstufe wird in den Feedstrom zur 1. Membranstufe eingeleitet.

Es wurde festgestellt, daß bereits ein oder zwei Membrantrennstufen ausreichen, damit ein ausreichend angereichertes, gereinigtes Schwefelhexafluorid sowie ein Stickstoffgas mit akzeptabel geringen Mengen an Schwefelhexafluorid erhalten werden können. Eine nachgeschaltete Adsorptionsstufe ist nicht vorgesehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch gute Aufspaltung des SF_6/N_2 -Gemisches aus Erdkabeln aus. Der gereinigte Stickstoff bzw. die gereinigte Luft kann unbedenklich in die Umwelt entlassen werden. Die Emission von SF_6 in die Umwelt wird stark vermindert. Das rückgewonnene Schwefelhexafluorid kann sofort wieder in die gasisolierte Hochspan-

nungsleitung eingeleitet werden. Man kann aber auch noch weitere Operationen vornehmen, z. B. Stickstoff beimischen, um die gewünschte Gasmischung zu erhalten.

Zur Erfindung gehört auch ein System umfassend eine gasisolierte, mit SF_6/N_2 gefüllte gasisolierte Hochspannungsleitung, eine Membrantrennanlage und Verbindungsleitungen zwischen der gasisolierten Hochspannungsleitung und der Membrantrennanlage. Die Membrantrennanlage umfaßt eine, zwei, drei oder mehr Membrantrennstufen mit für Stickstoff bevorzugt durchlässigen Membranen. In bezug auf die Zahl der Membranstufen gilt das oben Gesagte. Vor der 1. Membranstufe und vorzugsweise jeder weiteren ist ein Kompressor angeordnet. Eine bevorzugte Anlage weist mindestens zwei Membrantrennstufen auf. Sie umfaßt weiterhin eine Verbindungsleitung für das aufzutrennende Gasgemisch, die mit der gasisolierten Hochspannungsleitung und dem Eingang in die erste Membrantrennstufe verbunden ist, eine Verbindungsleitung zwischen erster und zweiter Membrantrennstufe, die zur Einleitung des Retentats (mit SF_6 angereichert) aus der ersten Membrantrennstufe in die zweite Membrantrennstufe vorgesehen ist, eine Abnahmeleitung für das Retentat aus der zweiten Membrantrennstufe, von welcher Retentat mit hohem SF_6 -Gehalt abgenommen werden kann. Diese Abnahmeleitung verbindet die Membrantrennanlage mit der gasisolierten Hochspannungsleitung (Verbindungsleitung zur Rückführung des SF_6) oder einem Tank zur Zwischenlagerung. Weiterhin weist sie eine Rückführungsleitung zur Einspeisung des Permeats der 2. Membranstufe in den Feedstrom der 1. Membranstufe auf. Zwischen gasisolierter Leitung und Membrantrennanlage sind Pumpen (z. B. Vakuumpumpen) und Kompressoren zur Entnahme und Einspeisung des Gasgemisches bzw. SF_6 vorgesehen. Gewünschtenfalls können weitere Behandlungseinrichtungen zwischengeschaltet sein (Kompressor, Gasmischer zur N_2 -Beimischung etc.). Das Permeat der 1. Membranstufe kann in die Umgebung abgelassen werden.

Ein weiteres, besonders bevorzugtes System umfaßt drei Membranstufen. Zweckmäßig sind sie wie weiter oben beschrieben geschaltet. Behälter B (symbolisiert die gasisolierte Leitung) weist ein Gemisch von N_2 und SF_6 auf. Durch die Leitung 1 wird das Gemisch in die 1. Membranstufe 2 geleitet. Das Retentat wird über Leitung 3 in die 2. Membranstufe 4 eingespeist. Das Retentat, hochangereichertes SF_6 , der Membranstufe 4 wird über Leitung 5 in den Vorratsbehälter V (Zwischentank) eingeleitet. Das Permeat der 1. Membranstufe 2 wird in eine 3. Membranstufe eingespeist, deren Permeat in die Umwelt entlassen werden kann (über Leitung 10) und dem Retentat über die Leitung 7 in den Feedstrom der 1. Membranstufe 2 eingeleitet wird. Auch das Permeat der 2. Membranstufe 4 wird, über Leitung 9, in den Feedstrom der 1. Membranstufe 2 eingeleitet. Kompressoren vor den Membranstufen, Sonden zur Probenanalytik, Durchflußmesser etc. sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Zahlen dienen zur Erläuterung des Beispiels 2. Sie geben das Volumenverhältnis N_2/SF_6 in der jeweiligen Leitung an.

Die Erfindung ermöglicht auf einfache Weise die Wiederverwertung des SF_6 -Gehaltes an gasisolierten Leitungen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne Sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Die verwendeten Membranen waren vom Hohlfasertyp, Hersteller: Aga-Gas, Typ AVIRTM; 3 Kartuschen pro Membrantrennstufe.

Beispiel 1:**Zweistufen-Verfahren**

Durch Vermischen von Stickstoff und Schwefelhexafluorid wurde ein Gasgemisch mit 20 Vol.-% SF_6 und 80 Vol.-% N_2 erzeugt, die einem in Erdkabeln verwendeten Gasgemisch entspricht. Das Gasgemisch, auf einen Druck von 13 bar (abs.) gebracht, wurde aus einem Behälter B, der der gasisolierten Leitung entspricht, über die Leitung 1 in die erste Membrantrennstufe 2 eingeleitet ($1 \text{ m}^3/\text{h}$). Das die erste Membrantrennstufe verlassende Permeat enthielt 97 Vol.-% Stickstoff und 3 Vol.-% Schwefelhexafluorid.

Das Retentat der ersten Membrantrennstufe enthielt 50 Vol.-% Stickstoff und 50 Vol.-% Schwefelhexafluorid und wurde nach erneuter Verdichtung auf 13 bar über die Leitung 3 in die zweite Membrantrennstufe 4 eingeleitet. Das Permeat aus der zweiten Membrantrennstufe enthielt 81 Vol.-% Stickstoff und 19 Vol.-% Schwefelhexafluorid. Das Retentat der zweiten Membrantrennstufe enthielt 95 Vol.-% Schwefelhexafluorid und 5 Vol.-% Stickstoff. Es wurde über die Leitung 5 in einen Vorratsbehälter V eingeleitet. Dieses Produkt ist so rein, daß es unmittelbar zur Wiederverwendung des SF_6 verwendet werden kann.

Beispiel 2:**Verfahren mit drei Membranen**

Beispiel 1 wurde wiederholt, diesmal mit 3 Membranen, entsprechend Fig. 1.

Das zu behandelnde Gasgemisch wurde auf die 1. Membranstufe aufgegeben, deren Retentat auf die 2. Membranstufe aufgegeben wurde; deren Retentat war hochangereichertes SF_6 (95 Vol.-%, Rest N_2) und zur Wiederverwertung brauchbar.

Das Permeat der 3. Membranstufe enthielt nur noch 1. Vol.-% SF_6 . Das Retentat wurde dem Feedstrom zur 1. Membranstufe beigemischt (über Leitung 7).

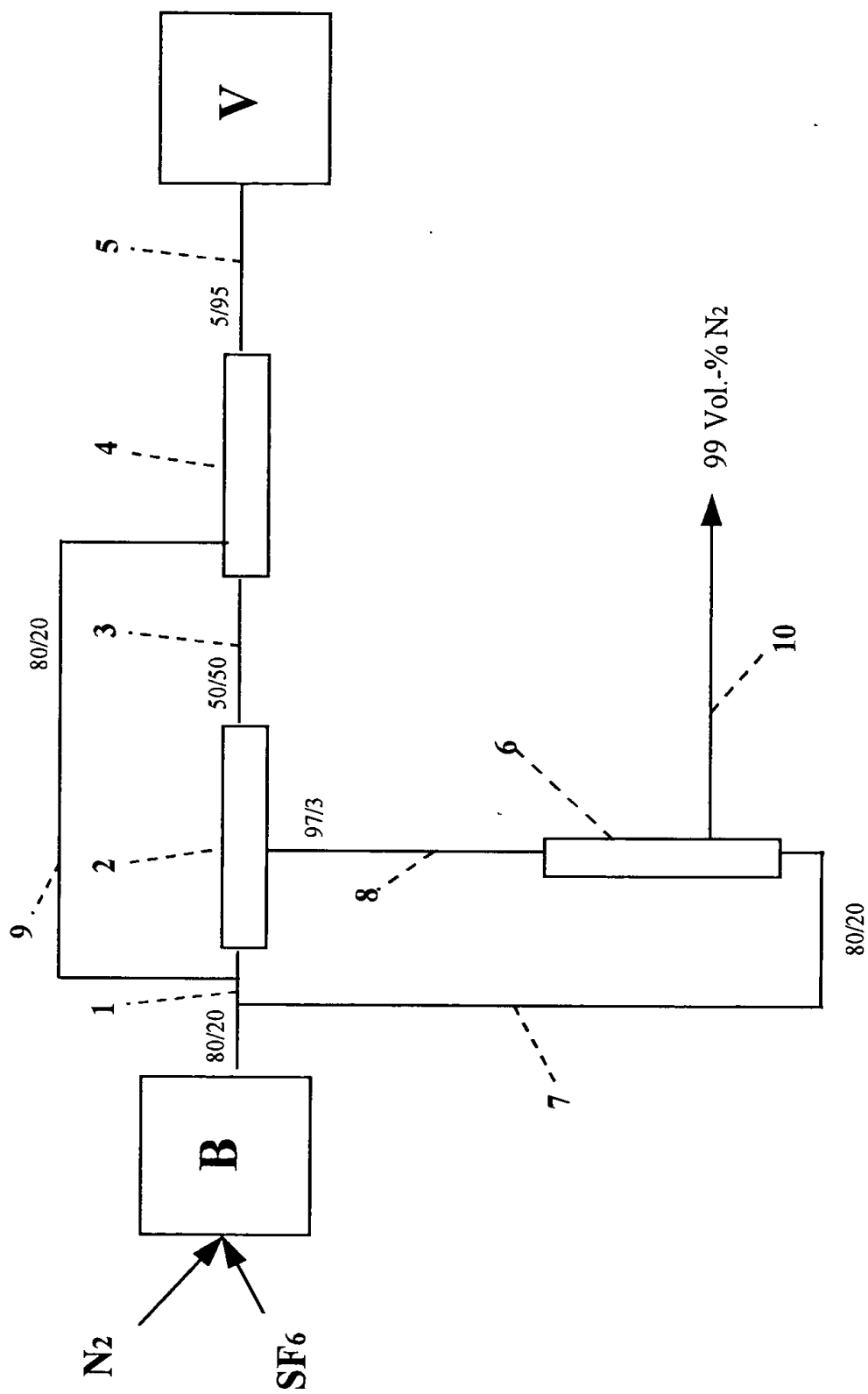


Fig. 1

US 0998882005P1



Creation date: 05-08-2003
Indexing Officer: AKABIA - ABDUL KABIA
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 09988820

Legal Date: 15-03-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	CTNF	6✓
2	1449	1✓
3	892	2✓

Total number of pages: 9

Remarks:

Order of re-scan issued on